

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СОСТАВА $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫХ УСЛОВИЯХ*

Известно, что материалы на основе нанокристаллических ортофосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ), как и многие другие материалы, способны менять свои физико-химические свойства при переходе в наноразмерную область [1–2]. Они активно используются в качестве люминофоров [3], аэрогелей [4], жидких кристаллов [5], функциональной керамики [1]. При нагревании структура рабдофана теряет воду, переходя в метастабильное состояние с последующим необратимым структурным превращением в монацит или ксенотим в зависимости от исходного состава. Данное исследование направлено на изучение процессов фазообразования и структурных переходов в твердых растворах $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ в условиях гидротермально-микроволновой обработки.

Синтез производили методом соосаждения из водных растворов $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при комнатной температуре и $\text{pH} = 1$. Гидротермально-микроволновая обработка (ГТ-МВО) осуществлялась в реакторе Monowave 400 (Anton Paar) при $T = 180^\circ\text{C}$ и времени изотермической выдержки $\tau = 2$ часа, после чего образец промывался дистиллированной водой, высушивался при 80°C и растирался в ступке.

По данным РФА, образцы до ГТ-МВО содержат от 30 до 100 % рентгено-аморфного осадка в зависимости от содержания Y^{3+} . После ГТ-МВО осадки представляют собой как монофазные структуры типа монацит, рабдофан и ксенотим, так и их смеси (рис. 1). Минимальные размеры кристаллитов после ГТ-МВО получены в монацитной области 1 и не превышают 22 нм. Анализ порошковых дифрактограмм показал, что в системе образуется 2 твердых раство-

ра на основе монацита и рабдофана. Зависимость объема элементарной ячейки от содержания Y^{3+} подчиняется правилу Вегарда. Из снимков СЭМ и ПЭМ определены морфологические особенности каждой из структур: монацит – иглоподобные наночастицы с большим аспектным отношением, рабдофан – шестиугольные призмы с меньшим аспектным отношением, ксенотим – пористые агломераты из изометричных частиц. Были проведены исследования ТГ-ДТА до 500 °С в области рабдофана ($LnPO_4 \cdot nH_2O$).

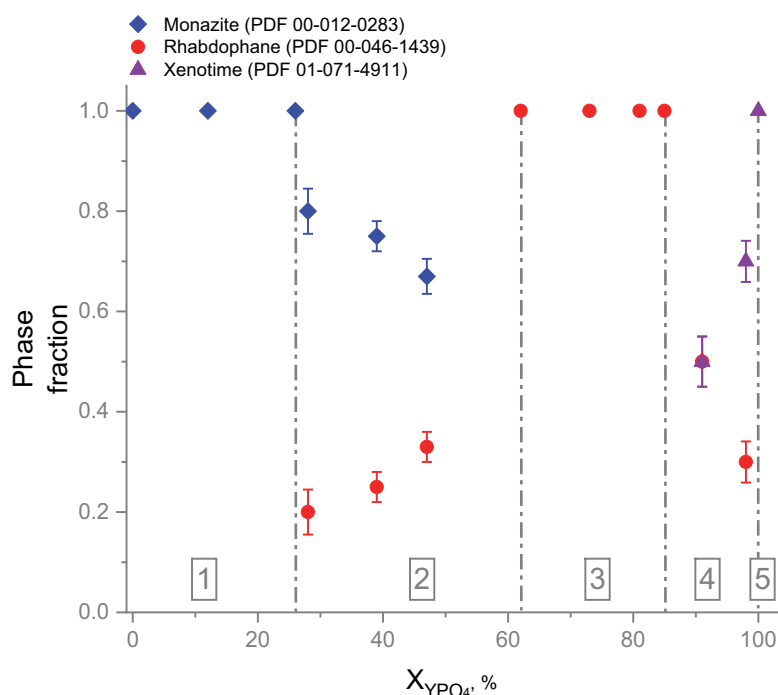


Рис. 1. Соотношение фаз в зависимости от содержания YPO_4 в ГТ-МВО при 180 °С

Из твердого раствора на основе монацита или рабдофана могут быть получены двухфазные керамические материалы. Такие материалы обладают высокой температурой плавления, ударопрочностью, работоспособны при длительных температурных воздействиях.

Список литературы

1. Effect of powder morphology on sintering kinetics, microstructure and mechanical properties of monazite ceramics / Y. Arinicheva, N. Clavier,

- S. Neumeier et al. // J. Europ. Ceram. Soc. – 2018. – V. 38. – N.1. – P. 227–234. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.008.
2. Influence of the Conditions for Preparing LaPO_4 -Based Materials with Inclusions of the LaP_3O_9 Phase on Their Thermal and Mechanical Properties / K. M. Kenges, O. V. Proskurina, D. P. Danilovich et al. // Russ. J. App. Chem. – 2018. – V. 91, N.9. – P. 1539–1548. DOI: 10.1134/S1070427218090173.
 3. Ferhi M., Horchani-Naifer K., Férid M. Combustion synthesis and luminescence properties of LaPO_4 : Eu (5%) // J Rare Earths. – 2009. – V. 27. – P. 182–186. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60216-1.
 4. First rare-earth phosphate aerogel: sol–gel synthesis of monolithic ceric hydrogen phosphate aerogel / K. E. Yorov, T. O. Shekunova, A. E. Baranchikov et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2018. – V. 85. – P. 574–584. DOI: 10.1007/s10971-018-4584-3.
 5. Formation of rhabdophane-structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging-jets microreactor and rheological properties of sols based on them / O. V. Proskurina, E. V. Sivtsov, M. O. Enikeeva et al. // Nanosyst Physics, Chem Math. – 2019. – V. 10, N. 2. – P. 206–214. DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-2-206-214.

Исследование проводилось при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-12119). Автор выражает благодарность О. В. Проскуриной и В. В. Гусарову за постоянное внимание к работе и ценные замечания.